

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-133794

(43)Date of publication of application : 18.05.2001

(51)Int.Cl.

G02F 1/1339

(21)Application number : 11-310663

(71)Applicant : KYORITSU KAGAKU SANGYO KK

(22)Date of filing : 01.11.1999

(72)Inventor : KOJIMA KAZUYUKI

## (54) SEALING AGENT FOR DROPPING PROCESS OF LCD PANEL

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a sealing agent which hardly contaminates a liquid crystal and preferably produces no gas under vacuum for the dropping process in the production of a LCD panel.

SOLUTION: The sealing agent for the dropping process of a LCD panel contains a photosetting component, thermosetting component and photosetting agent and has the following properties. The value measured according to the measurement method A described in the detailed description of the invention relating to the decrease in the logarithm of the specific resistance of the liquid crystal is  $\leq 8\%$  of the logarithm of the specific resistance, and the value measured according to the measurement method B described in the detailed description of the invention relating to the change amount of the phase transition temperature of the liquid crystal is  $\leq 0.5^\circ \text{C}$ .

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.11.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 26.02.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3583326

[Date of registration] 06.08.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2002-05214

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 28.03.2002

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-133794

(P2001-133794A)

(43) 公開日 平成13年5月18日 (2001.5.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 2 F 1/1339	5 0 5	G 0 2 F 1/1339	5 0 5 2 H 0 8 9

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-310663

(22) 出願日 平成11年11月1日 (1999.11.1)

(71) 出願人 000162434

協立化学産業株式会社

東京都千代田区内神田 1-16-15

(72) 発明者 小島 一幸

東京都千代田区内神田 1-16-15 協立化

学産業株式会社内

(74) 代理人 100078662

弁理士 津国 肇 (外2名)

Fターム (参考) 2H089 LA15 MA04Y MA05Y NA42

NA44 NA45 PA15 TA09

(54) 【発明の名称】 LCDパネルの滴下工法用シール剤

(57) 【要約】

【課題】 液晶への汚染が極めて少なく、好ましくは真空中でアウトガスの殆ど発生しない、LCDパネル製造の滴下工法用シール剤の提供。

【解決手段】 液晶の比抵抗値の対数の低下量に関し、発明の詳細な説明に記載の測定方法Aに従って測定された値が、該比抵抗値の対数の8%以下となり、かつ、該液晶の相転移温度の変化量に関し、発明の詳細な説明に記載の測定方法Bに従って測定された値が、0.5℃以下となる、光硬化成分、熱硬化成分及び光硬化剤を含有する、LCDパネルの滴下工法用シール剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 液晶の比抵抗値の対数の低下量に関し、発明の詳細な説明に記載の測定方法Aに従って測定された値が、該比抵抗値の対数の8%以下となり、かつ、該液晶の相転移温度の変化量に関し、発明の詳細な説明に記載の測定方法Bに従って測定された値が、0.5℃以下となる、光硬化成分、熱硬化成分及び光硬化剤を含有する、LCDパネルの滴下工法用シール剤。

【請求項2】 室温下及び150℃下での減量に関し、発明の詳細な説明に記載の測定方法Cに従って測定された値が、それぞれ0.05重量%以下及び0.5重量%以下となる、請求項1記載のシール剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【従来技術】LCDパネル製造技術として、現在、滴下工法なる手段が知られており、この方法で用いられるシール剤としては、例えば、特開平9-5759号公報記載のものがある。しかし、これまでのシール剤を用いると、シール剤から液晶への汚染がある等の理由から、得られるパネルの信頼性も低いのが実状であった。

【0002】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、液晶への汚染が極めて少なく、好ましくは真空中でアウトガスの殆ど発生しない、LCDパネル製造の滴下工法用シール剤を提供することである。

【0003】

【課題を解決するための手段】本発明は、液晶の比抵抗値の対数の低下量に関し、発明の詳細な説明に記載の測定方法Aに従って測定された値が、該比抵抗値の対数の8%以下となり、かつ、該液晶の相転移温度の変化量に関し、発明の詳細な説明に記載の測定方法Bに従って測定された値が、0.5℃以下となる、光硬化成分、熱硬化成分及び光硬化剤を含有する、LCDパネルの滴下工法用シール剤に関する。

【0004】また、本発明は、室温下及び150℃下での減量に関し、発明の詳細な説明に記載の測定方法Cに従って測定された値が、それぞれ0.05重量%以下及び0.5重量%以下となる、前記シール剤に関する。

【0005】

【発明の実施の態様】本発明に係るシール剤に含まれる光硬化成分は、特に限定されないが、シール剤に用いられている既知の、例えば紫外線硬化成分が使用しうる。好ましくは、使用液晶との極性が背反し、分子量が比較的大きい（好ましくは400～1000の範囲）オリゴマーである。例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とアクリル酸（又はメタクリル酸）との反応生成物である、部分アクリル化（又は部分メタクリル化）エポキシ

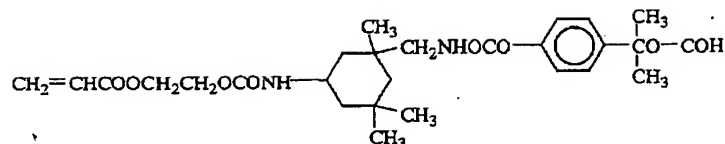
樹脂が挙げられる。部分アクリル化（又は部分メタクリル化）エポキシ樹脂は、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とアクリル酸（又はメタクリル酸）との反応生成物である部分アクリル化（又は部分メタクリル化）エポキシ樹脂が挙げられる。この樹脂は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とアクリル酸（又はメタクリル酸）を、常法に従い、塩基性触媒の存在下で、エポキシ基2当量に対してカルボン酸基0.9～1.1当量を反応させることにより得られる。次いで、この反応生成物に、重量比で約4倍のトルエンと、同量の純水を加え、60～80℃で1時間攪拌した後、静置して有機層と水層とに分離し、水層は除去する。この操作を3～5回繰り返す、最後に有機層を回収し残存するトルエンを真空蒸留により除去して水可溶イオン性物質を低減化処理した部分アクリル化（又は部分メタクリル化）エポキシ樹脂を精製する。上述のビスフェノールA型エポキシ樹脂の具体例として、例えば、エピコート828、834、1001、1004〔油化シエルエポキシ（株）製〕、エピクロン850、860、4055〔（大日本インキ化学工業（株）製）等が挙げられる。これら原料樹脂の中で、水可溶イオン性物質の低減化処理（以下、高純度化処理という）を行った樹脂が好ましく、例えばエピクロン850S〔（大日本インキ化学工業（株）製）等が好適である。

【0006】次に、本発明に係るシール剤に含まれる熱硬化成分は、特に限定されないが、シール剤に用いられている既知のものが使用しうる。例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（好ましくは分子量が400以上のもの）が挙げられる。ビスフェノールA型エポキシ樹脂の具体例として、例えば、エピコート828、834、1001、1004〔油化シエルエポキシ（株）製〕、エピクロン850、860、4055〔（大日本インキ化学工業（株）製）等が挙げられる。これら原料樹脂の中で、水可溶イオン性物質の低減化処理（以下、高純度化処理という）を行った樹脂が好ましく、例えばエピクロン850S、860〔（大日本インキ化学工業（株）製）等が好適である。

【0007】次に、本発明に係るシール剤に含まれる光開始剤は、特に限定されず、様々なものが使用される。好ましくは、使用液晶と相溶性が乏しく、またそれ自身での光照射時の分解物もガス化しないようなものである。例えば、次の化合物が挙げられ、EYレジン KR-02（ライトケミカル（株）製）という商品名で入手可能である：

【0008】

【化1】



【0009】熱硬化成分としてエポキシ樹脂を用いた場合、潜在性エポキシ硬化剤を含有することが好ましい。潜在性硬化剤として、反応温度でガス化しにくいものがより好ましく、具体的には、イ) メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等の芳香族アミン類、ロ) ジシアンジアミド、ハ) キュアゾールOR、キュアゾールCN、キュアゾールAZINE（四国化成工業（株）製）に代表されるイミダゾール誘導体及びニ) 有機酸ジヒドラジド等が挙げられる。特に、特殊有機酸ジヒドラジド、具体的にはアミキュア-VDH、-LDH、-UDH〔味の素

（株）〕が好ましい。潜在性硬化剤についての高純度化処理方法としては、①メタノール、②メタノールと有機溶剤の混合溶液、③メタノールと純水の混合溶液のいずれかを用いて加温しながら溶解し、充分な攪拌を加えた後、濾過操作を繰り返し、乾燥して精製する方法を用いることができる。

【0010】本発明に係るシール剤は、無機充填剤を配合してもよい。この無機充填剤として具体的には、合成シリカ、タルク等を挙げることができる。この成分についても必要に応じて高純度化処理を行うが、この方法としては純水を用いた洗浄を繰り返すことで所望の精製品を得ることができる。配合液の濃度を調製する揺変剤、接着性を改良するためのカップリング剤、添加剤、所定のギャップを確保するためのスペーサー等を配合してもよい。揺変剤としては、具体的には、無水珪酸、接着性改良のためのシランカップリング剤としては、ビニルシラン、エポキシシラン、アミノシラン、メルカプトシラン等の単独又は組み合わせ、添加剤としては、主としてブタジエン-アクリルニトリル共重合体の変性オリゴマー等、ギャップ出しのスペーサーとしては、所定のサイ

ズに調整されたポリマービーズ等が、例として挙げられる。

【0011】本発明に係るシール剤は、水可溶イオン性物質の含有量が、イオン電導度で $20\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であることが好ましく、 $15\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であることがより好ましい。このイオン電導度は、例えば（株）堀場製作所製の導電率計を用いて測定される。また、本発明に係るシール剤は、粘度が $200,000\sim 1,000,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ の範囲にあることが好ましい。ここで、この粘度は、 $25^\circ\text{C}$ 下で、例えば、東機産業EH型粘度を用いて測定したものである。

【0012】本発明の本質は、以下の測定方法A及びBに従ってシール剤を液晶に入れたときに、液晶の比抵抗値の対数の低下量に関しては、硬化物及び液体について、前記比抵抗値の対数の8%以下となり、かつ、前記液晶の相転移温度の変化量に関しては、 $0.5^\circ\text{C}$ 以下となるシール剤を用いる点にある。

#### 【0013】測定方法A

アンプル瓶にシール剤 $0.3\text{g}$ 入れ、液晶 $1\text{ml}$ を加える。この瓶を $100^\circ\text{C}$ オープンに1時間投入しその後放置して室温（ $25^\circ\text{C}$ ）に戻ってから液体電極に液晶部分を入れ、 $10\text{V}$ の電圧をかけ、10分後の液晶（硬化物及び液体について）の比抵抗値（ $\Omega\text{cm}$ ）を測定する。なお、本発明においては、東陽テクニカ比抵抗測定装置、エレクトロメーター6517（ケースレー社製）、液体電極LE21（安藤電気製）を使用した。本発明に係る「液晶の比抵抗値の対数の低下量」は、次式に従って算出される。

#### 【0014】

##### 【数1】

$$\text{液晶の比抵抗値の対数の低下量}(\%) = \frac{\log(\text{シール剤未添加の使用液晶比抵抗値}) - \log(\text{シール剤添加後の使用液晶比抵抗値})}{\log(\text{シール剤未添加の使用液晶比抵抗値})} \times 100$$

#### 【0015】測定方法B

アンプル瓶にシール剤 $0.3\text{g}$ 入れ、液晶 $1\text{ml}$ を加える。この瓶を $100^\circ\text{C}$ オープンに1時間投入しその後放置して室温（ $25^\circ\text{C}$ ）に戻ってからDSCセルに液晶部分を入れ昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で測定しピーク温度を測定する。なお、本発明においては、熱分析装置DT-40（島津製作所製）を使用した。

【0016】測定方法Aに従い、本発明に従うシール剤を液晶に添加した場合の、この液晶の比抵抗値の対数の低下量は、比抵抗値の対数の5%以下となるのが好ましく、2%以下となるのがより好ましく、1%以下となるのが特に好ましい。また、測定方法Bに従い、本発明

に従うシール剤を液晶に添加した場合の、この液晶の相転移温度の変化量が、 $0.3^\circ\text{C}$ 以下となるのが好ましい。

【0017】また、本発明のより好ましい態様は、シール剤が、以下の測定方法Cに従った測定値が、室温下での減量は $0.05\text{重量}\%$ 以下であり、 $150^\circ\text{C}$ 下での減量は $0.5\text{重量}\%$ 以下であるものである。

#### 【0018】測定方法C

TGセルにシール剤を $10\text{mg}$ 入れ、室温（ $25^\circ\text{C}$ ）及び $150^\circ\text{C}$ で1時間置いた後の重量減少率を測定する。なお、本発明においては、サーモプラスTG8120（リガク製）を使用した。

【0019】また、測定方法Cに従った室温下での減量は、元の重量に対して0.02重量%以下であることが好ましく、0.01重量%以下であることがより好ましい。そして、150℃下での減量は、元の重量に対して0.2重量%以下であることが好ましく、0.1重量%以下であることがより好ましい。

#### 【0020】

【実施例】以下に、本発明に係るシール剤の実施例を挙げる。ただし、本発明は、下記例に限定されるものではなく、また、下記例以外の態様については、当業者が、使用する液晶との関係で上記測定方法に従い試験を行えば容易に実施可能である。

#### 【0021】実施例1～3

表1に示す成分及び量（単位は重量%）で、実施例1～3のシール剤を作製した。なお、部分部分メタクリルエポキシ樹脂は、特開平5-295087号公報の合成例で調製されたものを用いた。そして、これら成分は、下記のように高純度処理を施したものである。部分メタクリル化エポキシ樹脂に関しては、最終洗浄時の処理純水の電気伝導度が一定値に低下するまで、超純水により繰

り返し洗浄した。最後に、150℃、2500Paで1時間減圧処理を行い、アウトガス成分を除去した。また、エピクロン860及び850Sに関しては、150℃、2500Paで1時間減圧処理を行ってアウトガス成分を除去した。ACRエポキシR-1415に関しては、最終洗浄時の処理純水の電気伝導度が一定値に低下するまで、超純水により繰り返し洗浄した。最後に、150℃、2500Paで1時間減圧処理を行い、アウトガス成分を除去した。また、ジシクロペンチニルアクリレートに関しては、160℃、133Paで減圧蒸留を行った。ビスフェノールAジメタクリレートに関しては、最終洗浄時の処理純水の電気伝導度が一定値に低下するまで、超純水により繰り返し洗浄した。最後に、150℃、2500Paで1時間減圧処理を行い、アウトガス成分を除去した。アミキュアーVDHに関しては、メタノールで加温溶解し300メッシュフィルター処理後、再結晶処理を行い、60℃、133Paで減圧乾燥処理を行った。

#### 【0022】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3
部分メタクリル化エポキシ樹脂	40	40	40
エピクロン850S	15	15	
エピクロン860			15
ACRエポキシ R-1415	5	5	5
KR-02	2	2	2
アミキュアーVDH	16	16	16
SS-15（大阪化成シリカ）	20	21	21
KBM-403	1	1	1
KBE-1003	1		
粘度 (mPa·s)	350000	350000	900000
接着強度 (N/mm)	常態		
	11.7	9.8	9.8
	PCT20H後		
	19.6	19.6	20.6
抽出水伝導度 (μS/cm)	10.0	9.8	9.5
150℃アウトガス量 (%)	硬化物		
	0.1	0.05	0.05
	液体	0	0
室温アウトガス量 (%)	液体	0	0
NI点変化 (℃)	硬化物		
	0	0	0
	液体	0.3	0.2
液晶比抵抗値 (Ωcm)	硬化物		
	1.5E13	1.5E13	1.7E13
	（ブランク 1.9E13）		
	液体	1.5E13	1.6E13
比抵抗値対数の低下率 (%)	硬化物		
	0.8	0.8	0.4
	液体	0.8	0.6
パネル試験 配向異常	○	○	○

【0023】次に、図1に従って、得られた実施例1～3のシール剤を用いたパネル製造法を説明する。まず、工程①に示すように、実施例1～3のシール剤（使用直前に、ギャップ剤PF-50（5μm）を1重量%添加）を、塗布幅0.3mm、高さ30μmで、ガラス上にディスペンス塗布した。その後、工程②に示すように、液晶（ZLI-4792）を所定量滴下し、その後、工

程③に示すように、減圧下（13.3Pa）でガラスを貼り合わせた。そして、工程④に示すように、貼り合わせたものを真空より取り出し、数分間で5μmまでギャップ出しを行った。そして、工程⑤に示すように、紫外線を照射（2000mJ）した後、圧縮ジグなしで120℃で60分加熱することにより本硬化させて、パネルを得た。

【0024】得られたパネルについて、既知の方法に従い、接着強度や配向異常試験等を行い、その結果を表1に示す。このように、本発明に係るシール剤は、LCDパネル、例えば低電圧駆動TFTパネル、垂直配向TFTパネルの製造に適したものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るシール剤の使用法を示したもの

である。

【符号の説明】

- 1 シール剤
- 2、4 ガラス
- 3 液晶
- 5 紫外線

【図1】

